

Water electrolysis system with a hydrogen and an oxygen gas outlet from an electrolytic cell

Patent Number: DE3804659
Publication date: 1989-08-17
Inventor(s): ZIEM WERNER (DE)
Applicant(s): ELEKTROLYSE ZIEM GMBH (DE)
Requested Patent: ☐ DE3804659
Application Number: DE19883804659 19880215
Priority Number(s): DE19883804659 19880215
IPC Classification: C25B1/04; C25B9/00; C25B15/02; C25B15/08; G01N33/22
EC Classification: C25B15/02, G05D16/20D4
Equivalents:

Abstract

A water electrolysis system with a hydrogen and an oxygen gas outlet from an electrolytic cell, the hydrogen outlet being connected to a hydrogen liquid seal (bubbler) of a hydrogen product container partly filled with liquid, and the oxygen outlet being connected to an oxygen liquid seal of an oxygen product container partly filled with liquid, is to be operable in a manner requiring considerably less equipment and more simply controllable while ensuring adequate safety standards. This is achieved by a controller, which is dependent on the pressure upstream of the hydrogen liquid seal (12), controlling the current of the electrolytic cell (1) continuously, in accordance with the gas consumption at any given time, in such a way that the pressure, defined by the amount of gas generated, upstream of the hydrogen liquid seal (12), is kept essentially

constant.



Data supplied from the esp@cenet database - I2



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 38 04 659.8
㉑ Anmeldetag: 15. 2. 88
㉒ Offenlegungstag: 17. 8. 89

⑤1 Int. Cl. 4:
C25 B 1/04
C 25 B 15/02
C 25 B 15/08
C 25 B 9/00
G 01 N 33/22

Behördeneigenthum

DE 3804659 A1

㉑ Anmelder:
Elektrolyse Ziem GmbH, 4700 Hamm, DE

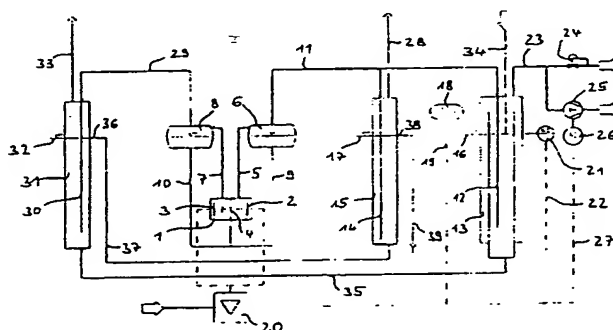
㉒ Vertreter:
Meinke, J., Dipl.-Ing.; Dabringhaus, W., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 4600 Dortmund

㉓ Erfinder:
Ziem, Werner, 4700 Hamm, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉔ Wasserelektrolyseanlage mit einem Wasserstoff- und einem Sauerstoff-Gasauslaß aus einer Elektrolysezelle

Eine Wasserelektrolyseanlage mit einem Wasserstoff- und einem Sauerstoff-Gasauslaß aus einer Elektrolysezelle, wobei der Wasserstoffauslaß mit einer Wasserstoffgastauschung eines mit Flüssigkeit bereichsweise gefüllten Wasserstoffproduktbehälters und der Sauerstoffauslaß mit einer Sauerstoffgastauschung eines mit Flüssigkeit bereichsweise gefüllten Sauerstoffproduktbehälters verbunden ist, soll mit wesentlich geringerem apparativen Aufwand und einfacherer Regelbarkeit bei Gewährleistung eines ausreichenden Sicherheitsstandards betrieben werden können. Dies wird dadurch erreicht, daß eine vom Druck oberhalb der Wasserstoffgastauschung (12) abhängige Steuerung die Stromstärke der Elektrolysezelle (1) dem jeweiligen Gasverbrauch entsprechend kontinuierlich derart steuert, daß der von der erzeugten Gasmenge bestimmte Druck oberhalb der Wasserstoffgastauschung (12) im wesentlichen konstant gehalten wird.



DE 3804659 A1

Die Erfindung betrifft eine Wasserelektrolyseanlage mit einem Wasserstoff- und einem Sauerstoff-Gasauslaß aus einer Elektrolysezelle, wobei der Wasserstoffauslaß mit einer Wasserstoffgastauchung eines mit Flüssigkeit bereichsweise gefüllten Wasserstoffproduktbehälters und der Sauerstoffauslaß mit einer Sauerstoffgastauchung eines mit Flüssigkeit bereichsweise gefüllten Sauerstoffproduktbehälters verbunden ist, wobei die beiden Produktbehälter über eine Flüssigkeitsleitung in kommunizierender Verbindung stehen und wenigstens parallel zur Wasserstoffgastauchung eine Sicherheitsgastauchung eines mit Flüssigkeit bereichsweise gefüllten Behälters gesichert ist.

Aus der DE-OS 36 03 244 ist eine derartige Wasserelektrolyseanlage bekannt. Mit dieser Anlage können auf einfache Weise mittels Gastauchungen Sicherheitsrisiken vermieden werden, die z.B. dann auftreten können, wenn es bei der Wasserelektrolyse zu Verunreinigungen der gasförmigen Produkte kommt, was im Extremfall zu einer Explosion und damit zur Zerstörung der Anlage führen kann. Diese Anlage unterscheidet sich demnach von herkömmlichen Anlagen lediglich durch die wesentlich einfachere Sicherheitseinrichtung, der sonstige Aufbau der Elektrolyseanlage weicht von herkömmlichen Anlagen nicht ab.

Der aus der Sicherheitseinrichtung austretende Wasserstoff steht mit einem Betriebsdruck von etwa 20 bis 50 mbar zur Verfügung, ein Druck, der in den meisten Einsatzfällen wesentlich zu klein ist. Bei bekannten Elektrolyseanlagen wird der produzierte Wasserstoff und je nach Bedarf auch der produzierte Sauerstoff deshalb je einem nachgeschalteten Gasometer zugeführt. An einen solchen Gasometer ist dann ein Verdichter angeschlossen, der das Gas komprimiert und Vorratsbehältern oder einem Verbraucher zuführt. Dabei dient der Gasometer als Gasspeicher, welcher einen Ausgleich zwischen der variablen Gaserzeugung in der Elektrolysezelle und der konstanten Saugleistung des Verdichters herstellt. Außerdem wird durch den Gasometer ein konstanter Druck in der Elektrolysezelle und auf der Saugseite des Verdichters gewährleistet.

Der Einsatz solcher Gasometer weist aber erhebliche Nachteile auf: Einerseits sind Gasometer sehr kostenintensiv, andererseits unterliegt die Aufstellung von Gasometern bestimmten Sicherheitsvorschriften. So dürfen Gasometer normalerweise nur außerhalb von Gebäuden im Freien aufgestellt werden und müssen von einer ausreichend großen Sicherheitszone umgeben sein. Die Aufstellung des Gasometers im Freien bedingt erhebliche Temperaturschwankungen des im Gasometer befindlichen Wasserstoffes. Wird beispielsweise der Gasometerinhalt durch Sonneneinstrahlung erwärmt, so wird der Wasserstoff im Gasometer mit Wasserdampf des unter dem Gasometer befindlichen Beckenwassers gesättigt. Um dennoch eine vorbestimmte Wassermenge mit dem Verdichter aus dem Gasometer zu befördern, ist deshalb ein größerer Volumenstrom abzupumpen, so daß die Verdichter entsprechend größer ausgelegt werden müssen als für das Abpumpen und Komprimieren von reinem Wasserstoff.

Der Einsatz eines Gasometers bedingt außerdem eine aufwendige Steuer- und Regeleinrichtung der Elektrolyseanlage. Bei Gasentnahme aus den Speichern oder direkter Entnahme sinkt der Druck ab und der Verdichter muß gestartet werden. Dabei darf der Start des Verdichters nur erfolgen, wenn der Gasometer voll ist. Da-

zu muß die Gaserzeugung in der Elektrolysezelle auf Nennleistung gebracht werden, aber auch bei Nennleistung der Gaserzeugung wird der Gasometer aufgrund des größer ausgelegten Verdichters andauernd leerpumpt, so daß der Verdichter zwischenzeitlich immer wieder abgestellt werden muß. Die Gasentnahme kann deshalb nur diskontinuierlich erfolgen. Außerdem muß gewährleistet sein, daß bei Ausfall der Gaserzeugung der Verdichter sofort abgeschaltet und gegen Wiedereinschaltung gesichert wird.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Lösung, mit welcher eine Wasserelektrolyseanlage mit wesentlich geringerem apparativen Aufwand und einfacherer Regelbarkeit bei Gewährleistung eines ausreichenden Sicherheitsstandes betrieben werden kann.

Diese Aufgabe wird mit einer Wasserelektrolyseanlage der eingangs bezeichneten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß eine vom Druck oberhalb der Wasserstoffgastauchung abhängige Steuerung die Stromstärke der Elektrolysezelle dem jeweiligen Gasverbrauch entsprechend kontinuierlich derart steuert, daß der von der erzeugten Gasmenge bestimmte Druck oberhalb der Wasserstoffgastauchung im wesentlichen konstant gehalten wird.

Mit dieser Ausbildung wird gegenüber herkömmlichen Elektrolyseanlagen eine wesentlich geringere Anzahl an Apparaten benötigt, da insbesondere kein Gasometer mehr erforderlich ist. Außerdem wird die Regelung wesentlich vereinfacht. Dabei wird der Wasserstoffproduktbehälter als Wasserstoffspeicher benutzt und über den Gasdruck im Behälter die Stromstärke der Elektrolysezelle und damit die Gaserzeugung dem Verbrauch entsprechend direkt gesteuert. Dadurch kann der Elektrolyseanlage kontinuierlich Produkt entnommen werden. Durch die Verwendung der bekannten Parallelschaltung von Wasserstoffgastauchung und Sicherheitsgastauchung ist außerdem eine ausreichende Sicherheit der Anlage gewährleistet, da der Wasserstoff bei Überschreiten eines maximalen Druckes in der Anlage durch die Sicherheitstauchung austritt.

In zweckmäßiger Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, daß die Stromstärke der Elektrolysezelle mittels eines den Druck oberhalb der Wasserstoffgastauchung messenden Steuergerätes geregelt wird. Mit diesem Steuergerät wird jederzeit der Druck oberhalb der Wasserstoffgastauchung gemessen und die Stromstärke der Elektrolysezelle entsprechend eingestellt. Sinkt beispielsweise der Druck aufgrund einer Gasentnahme kurzfristig ab, so wird entsprechend die Stromstärke vergrößert und die benötigte Gasmenge produziert, so daß sich der vorgegebene Druck wieder einstellt.

Es kann auch vorgesehen sein, daß die Stromstärke der Elektrolysezelle mittels eines das Niveau der Wasserstoffgastauchung messenden Steuergerätes geregelt wird. Weicht der Niveaustand vom für den benötigten Druck entsprechenden Niveau ab (zu hohes Niveau bei zu niedrigem Druck), so wird die Stromstärke der Elektrolysezelle entsprechend verändert.

Je nach Anwendungsfall ist vorgesehen, daß in der Wasserstoffaustrittsleitung aus dem Wasserstoffproduktbehälter ein Ventil und/oder ein parallel geschalteter Verdichter mit Verdichtermotor angeordnet ist. Reicht der von der Länge der Wasserstoffgastauchung abhängige Wasserstoffdruck für den Verbraucher bereits aus, so wird der Wasserstoff über das Ventil abgegeben, andernfalls wird das Gas mit dem Verdichter auf einen höheren Druck verdichtet.

Bei Einsatz des Verdichters ist vorgesehen, daß der Verdichtermotor erst nach Einstellung einer vorbestimmten Stromstärke der Elektrolysezelle startbar ist. Dadurch ist gewährleistet, daß der Verdichter erst bei voller Gaserzeugung arbeitet, so daß ein Druckabfall im Wasserstoffproduktbehälter vermieden wird.

Dabei ist es zweckmäßig, daß der Verdichtermotor bei Unterschreiten einer vorbestimmten Stromstärke in der Elektrolysezelle abschaltet. Bei einer Störung der Stromversorgung der Elektrolysezelle wird somit ein Absaugen des Wasserstoffes aus dem Wasserstoffproduktbehälter vermieden.

Die Erfindung ist nachstehend anhand der Zeichnung beispielsweise näher erläutert. Diese zeigt in der einzigen Figur ein Prinzipschaltbild einer Wasserelektrolyseanlage.

Eine Wasserelektrolyseanlage weist eine Elektrolysezelle 1 mit Kathode 2 und Anode 3 sowie Diaphragma 4 auf. Ein Wasserstoffgasauslaß 5 mündet in einen Wasserstoff-Elektrolytabscheider 6 und ein Sauerstoffgasauslaß 7 in einen Sauerstoff-Elektrolytabscheider 8. Vom Wasserstoff-Elektrolytabscheider 6 ist eine Elektrolytrückführleitung 9 und vom Sauerstoff-Elektrolytabscheider 8 eine Elektrolytrückführleitung 10 in die Elektrolysezelle 1 geführt.

Am Wasserstoff-Elektrolytabscheider 6 ist eine Wasserstoffleitung 11 angeordnet, die in eine Wasserstoffgastauchung 12 eines Wasserstoffproduktbehälters 13 sowie in eine parallele Sicherheitsgastauchung 14 eines Behälters 15 mündet. Dabei sind die Behälter 13 und 15 mit Flüssigkeit bereichsweise gefüllt, wobei die Flüssigkeitshöhe in beiden Behältern übereinstimmt, was durch die Niveaulinien 16 und 17 in der Zeichnung dargestellt ist. Die Sicherheitsgastauchung 14 weist eine etwas längere Eintauchtiefe auf als die Wasserstoffgastauchung 12, so daß der Wasserstoff im störungsfreien Betrieb durch die Wasserstoffgastauchung 12 strömt.

Oberhalb der Wasserstoffgastauchung 12 im Wasserstoffproduktbehälter 13 ist ein den Druck messendes Steuergerät 18 angeordnet, das über eine Leitung 19 mit einer Stromversorgung 20 der Elektrolysezelle 1 verbunden ist. Alternativ kann am Wasserstoffproduktbehälter 13 auch ein das Niveau der Flüssigkeit messendes Steuergerät 21 angeordnet sein, das über eine Leitung 22 mit der Stromversorgung 20 verbunden ist.

Vom Wasserstoffproduktbehälter 13 führt eine Wasserstoffaustrittsleitung 23 weg, die ein Ventil 24 und einen dazu parallel geschalteten Verdichter 25 aufweist. Der Verdichter 25 wird von einem Motor 26 angetrieben, der über eine Leitung 27 mit der Stromversorgung 20 verbunden ist.

Oberhalb des Flüssigkeitsniveaus 17 im Behälter 15 ist eine Wasserstoffableitung 28 angeordnet, die in die Umgebung über das Dach eines nicht dargestellten Anlagegebäudes geführt ist.

Am Sauerstoff-Elektrolytabscheider 8 ist eine Sauerstoffleitung 29 angeordnet, die in eine Sauerstoffgastauchung 30 eines Sauerstoffproduktbehälters 31 mündet. Der Sauerstoffproduktbehälter 31 ist bereichsweise mit Flüssigkeit gefüllt, was durch die Niveaulinie 32 in der Zeichnung angedeutet ist. Dabei entspricht das Niveau 32 dem Niveau 16 und 17 in den Behältern 13 und 15. Die Eintauchlänge der Sauerstoffgastauchung 30 stimmt mit der der Wasserstoffgastauchung 12 überein. Oberhalb des Flüssigkeitsniveaus 32 ist eine Sauerstoffableitung 33 angeordnet, die wie die Leitung 28 über Dach geführt ist.

Die Flüssigkeit wird aus einem nicht dargestellten

Reservoir über eine Leitung 34 in den Wasserstoffproduktbehälter 13 geführt. Über eine Flüssigkeitsleitung 35 steht der Wasserstoffproduktbehälter 13 in kommunizierender Verbindung mit dem Sauerstoffproduktbehälter 31. Der Sauerstoffproduktbehälter 31 weist einen Überlauf 36 auf, über den die Flüssigkeit über eine Leitung 37 in den Behälter 15 eintritt. Auf demselben Niveau wie der Überlauf 36 ist am Behälter 15 ein Überlauf 38 angeordnet, der in eine Leitung 39 mündet, durch welche die Flüssigkeit aus der Anlage austreten kann.

Die Funktionsweise der Elektrolyseanlage ist die folgende:

Beim Anfahren der Anlage wird die Stromstärke der Stromversorgung 20 auf Nennstärke eingestellt. In der Elektrolysezelle 1 wird dadurch gasförmiger Wasserstoff und Sauerstoff produziert, welcher vermischt mit dem Elektrolyten in die Elektrolytabscheider 6 bzw. 8 gelangt. Aufgrund der Eintauchlängen der Wasserstoffgasabtauchung 12 und der Sauerstoffgasabtauchung 30 in den Behältern 13 und 31 können die Gase erst aus den Gastauchungen austreten, wenn der hydrostatische Druck überwunden worden ist. Dabei ist beispielsweise eine Eintauchtiefe von etwa 5 Metern vorgesehen, so daß zum Austreten der Gase ein Gasdruck von 0,5 bar notwendig ist. Da die Eintauchlängen der beiden Gastauchungen 12 und 30 gleich sind, ist gewährleistet, daß der Druck im Wasserstoff-Elektrolytabscheider 6 und im Sauerstoff-Elektrolytabscheider 8 jederzeit gleich groß ist und somit auch in der Elektrolysezelle 1 keine Druckunterschiede zwischen der Kathode 2 und der Anode 3 auftreten können.

Sobald sich in den Elektrolytabscheidern 6 und 8 und den Gasleitungen 11 und 29 ein ausreichender Druck aufgebaut hat, tritt der Sauerstoff aus der Sauerstoffabtauchung 30 in den Sauerstoffproduktbehälter 31 ein und wird über die Leitung 33 über Dach aus der Anlage geführt. Der Wasserstoff dagegen gelangt in den flüssigkeitsfreien Raum des Wasserstoffproduktbehälters 13, der größer ausgebildet ist als in den Behältern 15 und 31 und als Speicher vorgesehen ist, und kann zunächst nicht aus der Leitung 23 austreten, da sowohl das Ventil 24 geschlossen als auch der Verdichtermotor 26 abgeschaltet ist. Durch die fortlaufende Gasproduktion in der Elektrolysezelle 1 baut sich deshalb im Wasserstoffproduktbehälter 12 ein zunehmender Wasserstoffdruck auf. Durch diese Druckzunahme wird die Flüssigkeit im Wasserstoffproduktbehälter 13 nach unten verdrängt, so daß der Niveaustand 16 nach unten absinkt.

Über die Leitung 35 wird die verdrängte Flüssigkeit in den Sauerstoffproduktbehälter 31 befördert und tritt durch den Überlauf 36 aus dem Behälter 31 aus. Über die Leitung 37 gelangt anschließend die verdrängte Flüssigkeit in den Behälter 15 und wird über den Überlauf 38 und die Ableitung 39 aus der Anlage geführt. Durch die Überläufe 36 und 38 ist gewährleistet, daß der hydrostatische Druck in den Behältern 31 und 15 einen Maximalwert von etwa 0,5 bar bei einer Eintauchlänge der Gastauchungen 14 und 30 von 5 m nicht überschreiten kann. Sobald sich im Wasserstoffproduktbehälter 13 der maximal mögliche Gasdruck von 0,5 bar aufgebaut hat und kein Wasserstoff über die Leitung 23 entnommen wird, wird über das den Druck messende Steuergerät 18 die Stromversorgung 20 der Elektrolysezelle 1 gedrosselt bzw. abgestellt. Alternativ kann auch vorgesehen sein, daß anstelle des den Druck messenden Steuergerätes 18 die Steuerfunktion der Stromversorgung 20 vom den Niveaustand 16 der Flüssigkeit messenden Steuergerät 21 übernommen wird.

Wenn das Ventil 24 geöffnet ist und Wasserstoff vom Verbraucher abgenommen wird, beginnt der Druck im Wasserstoffproduktbehälter zu fallen bzw. der Niveaustand der Flüssigkeit aufgrund der kommunizierenden Verhinderung 35 mit dem Sauerstoffproduktbehälter 31 zu steigen. Über das Steuergerät 18 bzw. 21 wird daraufhin automatisch die Stromstärke der Stromversorgung 20 geregelt, so daß kontinuierlich die über das Ventil 24 abgenommene Wasserstoffmenge in der Elektrolysezelle 1 produziert wird und der Druck im Wasserstoffproduktbehälter 13 seinen Sollwert wieder erreicht. Dabei kommt es durch die genaue Steuerbarkeit nicht zu Druckschwankungen im Wasserstoffproduktbehälter 13.

Aus der Elektrolyseanlage kann somit ohne Zwischenschaltung eines Speichers, wie eines Gasometers, direkt Wasserstoff mit einem Gasdruck von etwa 0,5 bar kontinuierlich entnommen werden. Wird die Wasserstoffentnahme über die Leitung 23 plötzlich gestoppt, so wird über die Steuergeräte 18 bzw. 21 automatisch die Stromversorgung 20 der Elektrolysezelle 1 unterbrochen. Tritt dabei kurzzeitig ein größerer Gasdruck als 0,5 bar auf, so gelangt der Wasserstoff über die Sicherheitsgastauchung 14 und die Leitung 28 über Dach aus der Anlage, so daß in der Anlage niemals ein größerer Druck als 0,5 bar auftreten kann.

Wird vom Verbraucher Wasserstoff mit einem höheren Druck als 0,5 bar benötigt, so wird der Wasserstoff durch den Verdichter 25 komprimiert. Dabei ist der Verdichtermotor 26 so mit der Stromversorgung 20 der Elektrolysezelle 1 gekoppelt, daß der Verdichtermotor 26 erst nach Einstellung der vorbestimmten Nennstromstärke der Stromversorgung 20 startbar ist. Außerdem ist gewährleistet, daß bei Unterschreiten der Nennstromstärke der Stromversorgung 20 der Verdichtermotor 26 sofort abschaltet.

Die Erfindung ist selbstverständlich nicht auf das in der Zeichnung dargestellte Ausführungsbeispiel beschränkt. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind möglich, ohne den Grundgedanken zu verlassen. So kann durch Verlängerung der Eintauchtiefe der Gasabtauchungen auch ein noch höherer Wasserstoffdruck erreicht werden. Außerdem kann, wenn auch der Sauerstoff als Produkt gewünscht wird, die Anlage entsprechend erweitert werden.

Patentansprüche

1. Wasserelektrolyseanlage mit einem Wasserstoff- und einem Sauerstoff-Gasauslaß aus einer Elektrolysezelle, wobei der Wasserstoffauslaß mit einer Wasserstoffgastauchung eines mit Flüssigkeit bereichsweise gefüllten Wasserstoffproduktbehälters und der Sauerstoffauslaß mit einer Sauerstoffgastauchung eines mit Flüssigkeit bereichsweise gefüllten Sauerstoffproduktbehälters verbunden ist, wobei die beiden Produktbehälter über eine Flüssigkeitsleitung in kommunizierender Verbindung stehen und wenigstens parallel zur Wasserstoffgastauchung eine Sicherheitsgastauchung eines mit Flüssigkeit bereichsweise gefüllten Behälters geschaltet ist, dadurch gekennzeichnet, daß eine vom Druck oberhalb der Wasserstoffgastauchung (12) abhängige Steuerung die Stromstärke der Elektrolysezelle (1) dem jeweiligen Gasverbrauch entsprechend kontinuierlich derart steuert, daß der von der erzeugten Gasmenge bestimmte Druck oberhalb der Wasserstoffgastauchung (12) im wesentlichen konstant gehalten wird.

sentlichen konstant gehalten wird.

2. Wasserelektrolyseanlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromstärke der Elektrolysezelle (1) mittels eines den Druck oberhalb der Wasserstoffgastauchung (12) messenden Steuergerätes (18) geregelt wird.

3. Wasserelektrolyseanlage nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromstärke der Elektrolysezelle (1) mittels eines das Niveau (16) der Wasserstoffgastauchung messenden Steuergerätes (21) geregelt wird.

4. Wasserelektrolyseanlage nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß in der Wasserstoffaustrittsleitung (23) aus dem Wasserstoffproduktbehälter (13) ein Ventil (24) und/oder ein parallel geschalteter Verdichter (25) mit Verdichtermotor (26) angeordnet ist.

5. Wasserelektrolyseanlage nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdichtermotor (26) erst nach Einstellung einer vorbestimmten Stromstärke der Elektrolysezelle (1) startbar ist.

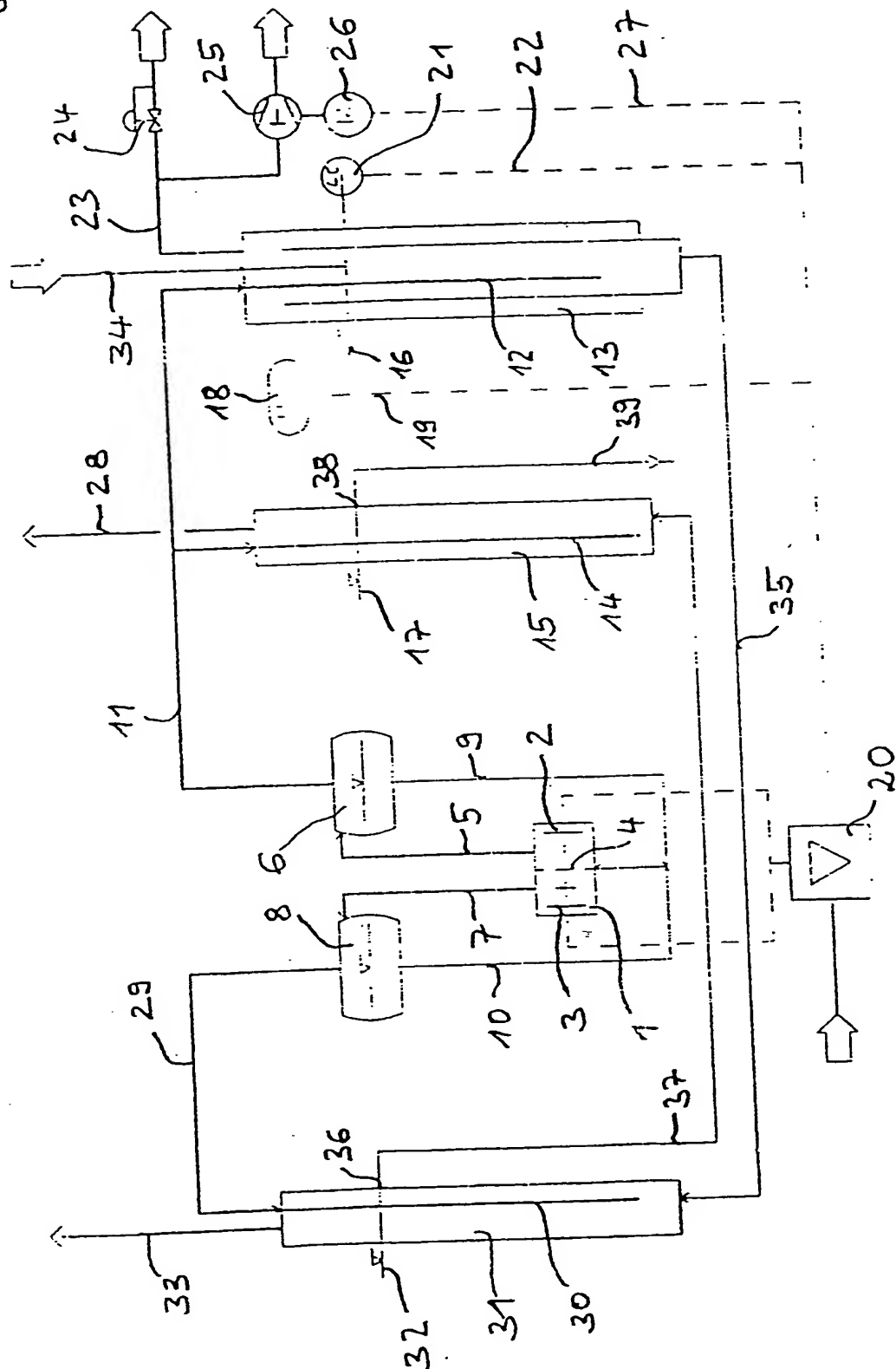
6. Wasserelektrolyseanlage nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß der Verdichtermotor (26) bei Unterschreiten einer vorbestimmten Stromstärke in der Elektrolysezelle (1) abschaltet.

1. תאריך: 15.05.2019

3804659

Nummer:
Int. Cl.4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

38 04 659
C 25 B 1/04
15. Februar 1988
17. August 1989



16*